

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-006830
(43)Date of publication of application : 10.01.2003

(51)Int.CI. G11B 5/64
G11B 5/65
G11B 5/738
G11B 5/851

(21)Application number : 2001-184162 (71)Applicant : OKI NOBORU
(22)Date of filing : 18.06.2001 (72)Inventor : KITAGAMI OSAMU
SHIMADA HIROSHI

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film for a high-density recording medium that solves the problem of high-temperature process which a thin-film medium of a CuAu-type regular alloy $F1-xMx$ (F : Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, $0.35 < x < 0.65$) has and accordingly is excellent in mass production and reliability, and also provide a production method therefor.

SOLUTION: A magnetic recording medium comprises a ferromagnetic thin film formed on a substrate (or on the foundation layer of the substrate), a ferromagnetic particle layer consisting of ferromagnetic particles or a ferromagnetic particle layer formed by the growth of the ferromagnetic particles in a nonmagnetic matrix on the substrate. In this case, characteristically, the ferromagnetic particles have CuAu type regular structure having the composition represented by $F1-xMx$ (F : Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, $0.35 < x < 0.65$), and an existing rate for B in $F1-xMx$ is 0.01 to 0.30.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-6830

(P2003-6830A)

(43)公開日 平成15年1月10日(2003.1.10)

(51)Int.Cl.⁷

G 1 1 B 5/64
5/65
5/738
5/851

識別記号

F I

G 1 1 B 5/64
5/65
5/738
5/851

テ-マヨ-ト^{*}(参考)

5 D 0 0 6
5 D 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願2001-184162(P2001-184162)

(22)出願日

平成13年6月18日(2001.6.18)

(71)出願人 501242125

大木 登
東京都港区芝浦4-9-18グランドパレス
田町615号S R C事務局内

(72)発明者 北上 修

宮城県仙台市泉区館一丁目6-16

(72)発明者 島田 寛

宮城県仙台市青葉区桜ヶ丘七丁目37-10

(74)代理人 100088096

弁理士 福森 久夫

最終頁に統ぐ

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体及びその作成方法

(57)【要約】

【課題】 CuAu型規則合金F_{1-x}M_x (F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65) 薄膜媒体が抱える高温プロセスという問題を解決し、以って量産性に優れかつ信頼性に優れた高密度記録媒体用薄膜及びその作成方法を提供すること。

【解決手段】 基体上(あるいは基体上の下地層上)に形成された強磁性薄膜、あるいは強磁性粒子からなる強磁性粒子層、または基体上の非磁性マトリクス中に強磁性粒子が成長してなる強磁性粒子層を有する磁気記録媒体において、強磁性粒子がF_{1-x}M_x (F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65) の組成からなるCuAu型規則構造を有し、かつF_{1-x}M_x 中のB存在率が0.01~0.30であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上(あるいは基体上の下地層上)に形成された強磁性薄膜、または強磁性粒子からなる強磁性粒子層、または基体上の非磁性マトリクス中に強磁性粒子が成長してなる強磁性粒子層を有する磁気記録媒体において、

強磁性体が $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなる CuAu型規則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が0.01~0.30であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 $F_{1-x}M_x$ 中におけるBの原子存在率が0.01~0.20の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 $F_{1-x}M_x$ 中におけるBの原子存在率が0.02~0.20の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 結晶主軸が主に膜面法線方向にあることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 前記非磁性マトリクスは炭化物、窒化物、酸化物またはこれらの混合物からなることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 前記非磁性マトリクスは $SiO_2, MgO, Al_2O_3, In_2O_3$ のいずれか1種以上からなることを特徴とする請求項5記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 前記強磁性粒子層の厚さが100nm以下であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項8】 前記基体は、表面酸化 Si ウエハ、溶融石英基体、ガラス基体、アルミニウム基体であることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項9】 前記下地層は、 Ni 基非晶質、C、Si、酸化物、炭化物、窒化物からなる層であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の磁気記録媒体。

【請求項10】 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなるCuAu型規則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が0.01~0.30である強磁性薄膜からなる磁気記録層を基体上(あるいは基体上の下地層上)に形成することを特徴とする磁気記録媒体の作成方法。

【請求項11】 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなるCuAu型規則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が0.01~0.30である強磁性体を非磁性マトリクス中に含む磁気記録層を基体上(あるいは基体上の下地層上)に形成することを特徴とする磁気記録

媒体の作成方法。

【請求項12】 $F_{1-x}M_x$ 材料、B及び非磁性マトリクス材料同時に基体上に堆積させることを特徴とする請求項11記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項13】 $F_{1-x}M_x$ 膜を形成後、Bを該 $F_{1-x}M_x$ 膜に添加することを特徴とする請求項11記載の磁気記録媒体の作成方法。

【請求項14】 基体温度を200°C~600°Cとして前記磁気記録層の形成を行うことを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項15】 基体温度を400°C以下として前記磁気記録層の形成を行うことを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項16】 磁気記録層の形成後、200°C~600°Cで熱処理を行うことを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項に記載の磁気記録媒体の作成方法。

【請求項17】 磁気記録層の形成後、400°C以下で熱処理を行うことを特徴とする請求項10ないし13のいずれか1項記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高密度の磁気記録媒体及びその作成方法に係り、更に詳しくはその熱的および経時安定性の改善に関する。

【0002】

【従来の技術】 情報社会の発展に伴い、高密度記録技術の開発が切望されている。特に、ビット単価が安く、不揮発かつ大容量記録が可能な磁気記録においては、高密度記録の可能な磁気記録媒体の開発が強く要求され、種々の研究開発によりここ数年で著しい高密度化が実現された。しかし、将来的に更なる進化が期待される情報化社会において、例えば十年、二十年先の市場要求に対応できる技術的見通しは殆ど得られていない。

【0003】 この技術的行き詰まりの最も大きな原因の一つに、現行磁気記録媒体が抱える以下のようない原理的问题がある。現行の磁気記録媒体用薄膜は、CoCrを主体とする合金薄膜であり、この薄膜を構成する個々の微粒子内では磁気相分離により、Coリッチ強磁性領域の中心部を非磁性Crリッチの殻が取り囲む構造をとっている。この構造は、強磁性粒子間の磁気的結合を低減させ、その結果優れたS/Nの実現を可能にしている。

【0004】 一方、このような孤立構造は、磁性粒子の体積を減らすため、磁化的熱擾乱(記録状態の不安定化)を顕著にする。磁性体が有する磁気異方性エネルギーをK、強磁性粒子の体積をvとすると、それらの積Kvが磁化の安定性の指標となる。熱エネルギーはkT (k:ボルツマン定数、T:温度)と表されるから、この量がKvに比べ無視できなくなると、熱擾乱が顕著となって、メモリー情報の消失という深刻な問題があらわ

れてくる。

【0005】以上述べたように高密度記録媒体では、S/Nの面から磁化単位vの微小化が求められ、熱安定性の面からはKvの増加が求められている。如何にして、これら相反する要求を両立させるかが大きな課題である。最も単純には、小さいvを保ちながら異方性エネルギー-Kを増加させることができると考えられる。上記Co-Cr合金系のKの値は高々 10^6 erg/cc程度であるため、100オングストロームという粒子サイズでも著しい熱擾乱を受ける。

【0006】こうした熱擾乱の問題を避けるため、Sm-Co, Nd-Fe-Bなどの高い異方性エネルギーの永久磁石材料が検討され始めている。中でも、CuAu型構造を有するFePt, CoPtなどの規則合金は $10^7 \sim 10^8$ erg/ccの高い異方性を有し、かつ化学的にも安定であることから、最近活発に研究されている。

【0007】しかし、こうした合金に対して、規則／不規則変態を生じせしめて規則合金とするには、600°C以上もの高い熱処理温度を必要とする。こうした高温プロセスは量産に適さず、プロセス温度の低減が切望されていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来研究されてきたCuAu型規則合金 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) 薄膜媒体が抱える高温プロセスという問題を解決し、以って量産性に優れかつ信頼性に優れた高密度記録媒体用薄膜及びその作成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するため手段】本発明の磁気記録媒体は、基体上（あるいは基体上の下地層上）に形成された強磁性体からなる強磁性層、または基体上の非磁性マトリクス中に強磁性粒子が成長してなる強磁性粒子層を有する磁気記録媒体において、強磁性体が $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなるCuAu型規則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が $0.01 \sim 0.30$ であることを特徴とする。

【0010】本発明の磁気記録媒体の作成方法は、 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなるCuAu型規則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が $0.01 \sim 0.30$ である強磁性体からなる磁気記録層を基体上（あるいは基体上の下地層上）に形成することを特徴とする。

【0011】本発明の磁気記録媒体の作成方法は、 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt, 0.35 < x < 0.65$) の組成からなるCuAu型規

則構造を有し、かつ $F_{1-x}M_x$ 中のB存在率が $0.01 \sim 0.30$ である強磁性粒子を非磁性マトリクス中に含む磁気記録層を基体上（あるいは基体上の下地層上）に形成することを特徴とする。

【0012】

【作用及び発明の実施の形態】本発明者は、上記従来技術が抱える記録状態の熱的および経時的不安定性という問題を解決するために銳意検討した結果、 $F_{1-x}M_x$ ($F: Fe, Co, M: Pd, Ir, Pt$) の組成からなるCuAu型規則構造の強磁性薄膜あるいはグラニューラー構造を作製する際、非磁性元素Bを所定量添加することにより、磁気特性を劣化させること無く規則化温度を著しく低減できることを見出した。

【0013】これにより、高い結晶磁気異方性の $F_{1-x}M_x$ 規則合金微粒子集合体を、量産化レベルの低い温度（凡そ400°C以下）でも合成することが可能になった。

【0014】上記非磁性元素Bの添加量について、磁気特性を損なわない範囲で規則化温度の低減が顕著に認められるのは、 $F_{1-x}M_x$ に対するBの原子存在比率が $0.01 \sim 0.3$ であった。より望ましい比率としては $0.01 \sim 0.2$ であり、更に望ましくは $0.02 \sim 0.2$ であった。Bの添加量がこれより少ない場合は、規則化温度の低減効果は弱く、過剰の場合には飽和磁化などの磁気特性が劣化する。

【0015】以上のような少量のB添加により、 $F_{1-x}M_x$ の規則化温度は、無添加の場合に比べ100°C以上低減した。

【0016】X線回折及び電子線回折を用いた精密な構造解析によれば、Bは面心正方晶（FCT）構造の $F_{1-x}M_x$ 規則合金格子中に侵入し、しかも正方晶主軸（c軸）方向を引き伸ばすように侵入型元素として取り込まれていることが判明した。このようなBの効果は、同様の原子半径を有する侵入型元素Cには認められず、全くB特有の効果であることがわかった。ちなみに規則合金格子内でのBとCの挙動の違いは、母合金構成元素に対する混合エンタルピーの違いにより理解できた。

【0017】 $F_{1-x}M_x$ -Bの形成法は、成膜法によらずいかなる手法によっても $F_{1-x}M_x$ 中にBを混入させることができれば、所望の効果が得られる。例えば、スパッタ法で $F_{1-x}M_x$ 合金を形成する際、 $F_{1-x}M_x$ 合金ターゲット上にBを所定量配置して、スパッタすればよい。また、 $F_{1-x}M_x$ を形成後、例えば、イオン注入法などによりBを注入し、その後、熱処理を行ってもよい。

【0018】また、もしこの材料を垂直磁気記録媒体に応用するならば、結晶主軸が主に強磁性粒子層面の法線方向にあることが好ましい。

【0019】非磁性マトリクスは炭化物、窒化物、酸化物またはこれらの混合物からなることが好ましく、より

具体的には、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 In_2O_3 のいずれか1種以上からなることが好ましい。

【0020】 $x=0.30 \sim 0.65$ において CuAu 型規則構造が形成され、さらに熱的、経時的安定性がより一層向上する。

【0021】磁気記録層の厚さは100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましい。

【0022】基体としては、表面酸化 Si ウエハ($\sim 2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、溶融石英基体($0.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、ガラス基体($3 \sim 15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)、アルミニウム基体等が好適に用いられる。これら基体に50nm以下の $\text{FePt}-\text{Ag}/\text{SiO}_2$ 膜を形成熱処理を施すと、基体の熱膨張係数の小さいものほど規則度及び(001)配向の顕著な改善が認められる。これは基体と膜との熱膨張係数の差により膜が歪み(引張応力)を受け、この応力の存在により規則度そして配向が向上するのではないかと推測される。

【0023】また、下地層についても基体の場合と同様に熱膨張係数の小さいものほど好ましい。下地層としては、 C 、 Si 、酸化物(SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 等)、炭化物(SiW 、 WC 等)、窒化物(BN 等)、 NiP からなる層であることが好ましい。特にアルミニウム基板に NiP などの非晶質下地層を設ける場合は製造コストの低減を図ることができる。

【0024】磁気特性を劣化させること無く規則化温度を著しく低減できることを発見した。これにより、高い結晶磁気異方性の $\text{Fe}-\text{M}$ 規則合金薄膜媒体を、量産化レベルの低い温度で合成することが可能になった。すなわち、従来は650°C以上の温度が必要であったが、本発明においては、200~600°Cの温度においても規則化が達成される。ただ、200°C未満では条件によっては良好な規則が達成されない場合がある。200~600°Cの範囲において、400°C以下がより好ましい。

【0025】本発明の効果は、特に次のような場合に顕著に現れる。第一は、下地層を介すかあるいは介さないで基体上に $\text{Fe}-\text{M}$ 規則合金膜を形成する場合である。特に膜厚が100nm以下と薄い場合に、元素B添加による規則化温度の低下は著しい。ここで $\text{Fe}-\text{M}$ の規則化は、成長時の基体温度を高くすることによっても実現されるし、不規則相を形成した後の熱処理によっても可能である。いずれの場合にも元素Bの添加による規則化温度の低下が顕著に認められる。

【0026】本発明の効果が顕著に認められる第二のケースは、 $\text{Fe}-\text{M}$ と非磁性マトリクス材料を同時に基体上に堆積させる、いわゆるグラニュラー膜の場合である。この場合には、膜中に元素Bを所定量添加すれば、先の例と同様に顕著な規則化温度の低減を実現できる。このケースでは、磁性合金 $\text{Fe}-\text{M}$ 微粒子が非磁性マトリクス中に分散した形態となるが、このような

相分離及び規則化を進行させる手段として、上記第一の場合と同様に成長時の基体加熱あるいは成膜後の熱処理のいずれをも選択できる。熱処理の温度は、膜の厚さにもよるが堆積時の基体温度と同様の温度を適用すればよい。

【0027】本発明の検討中に見出された更に有用かつ興味深い現象として、元素Bの添加による $\text{Fe}-\text{M}$ 規則合金の優先配向がある。以下にその内容を述べる。 $\text{Fe}-\text{M}$ (F : Fe 、 Co 、 M : Pd 、 Ir 、 Pt)合金は、 $x \sim 0.5$ 付近で CuAu 型規則構造をとる。この時に F 、 M がランダムに配列した面心立方構造(fcc)の不規則相から、一軸方向に伸縮した面心立方構造(fct)の規則相に規則-不規則変態を起こす。この伸縮した結晶軸方向([001]方向)には、一原子層毎に F と M が交互に積層されたいわゆる原子レベルでの超格子が形成される。

【0028】このような原子配列の異方性は、一般に極めて強い磁気異方性を生み出す。従って、 $\text{Fe}-\text{M}$ 規則合金微粒子の結晶軸の配向状態は磁気特性を支配するため、結晶配向の制御は極めて重要な課題となる。 FePt あるいは CoPt 規則合金などを例にとれば、

[001]が磁化容易軸となり、その磁気エネルギーは 10^7 erg/cc 台にも達する。今回我々が新たに見出した現象は、少量の非磁性Bの添加により、特に膜厚50nmという薄い領域において、前記二つのケースいずれの場合にも、ほぼ理想に近いfct(001)配向が実現されることである。つまりfct[001]軸は膜面法線方向に向き、その結果面直方向に強い磁気異方性が現れる。

【0029】例えば、 FePt や CoPt 規則合金などではほぼ理想的な垂直磁化膜となり、垂直磁気記録にも好適な材料となる。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0031】[実施例1] Bチップを配置した $\text{Co}-50\text{at.\%Pt}$ ターゲットをスパッタリングし、溶融石英基板上に全体膜厚が約40nmとなるよう同時堆積した。その後、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空中で350°Cで0.5時間熱処理をおこなった。膜中のBの原子含有率Rは光電子分光法(XPS)により決定し、Rを0.01~0.3の範囲で変化させた。結晶構造及び規則化パラメータSはX線回折から決定した。磁気特性はSQUID(最大印加磁場9T)により測定した。測定結果を表1にまとめる。表中、Sは規則化度の尺度である規則化パラメーターを、Hcは保磁力を示す。

【0032】[実施例2] Bチップを配置した $\text{Fe}-50\text{at.\%Pt}$ ターゲットをスパッタリングし、溶融石英基板上に全体膜厚が約50nmとなるよう同時堆積した。その後、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下の真空中で350°Cで0.5時間熱処理をおこなった。膜中のBの原

子含有率Rは光電子分光法(XPS)により決定し、Rを0~0.35の範囲で変化させた。結晶構造及び規則化度はX線回折から決定した。磁気特性はSQUID

(最大印加磁場9T)により測定した。測定結果を表2にまとめる。表中、Sは規則化度の尺度である規則化バラメーターを、Hcは保磁力を示す。

【0033】[比較例1]実施例1と同様の条件下で、Rを0~0.01の範囲で変化させた。

【0034】[比較例2]実施例1と同様の条件下で、*

* Rを0.3~0.5の範囲で変化させた。ただし、この場合はCo-50at.%Ptチップを配置したBターゲットを用いた。

【0035】[比較例3]Cチップを配置したCo-50at.%Ptターゲットをスパッタリングし、溶融石英基板上に全体膜厚が約40nmとなるよう同時堆積した。Rを0.01~0.1の範囲で変化させた。

【0036】

【表1】

	試料	R	S	Hc (kOe)
実施例1	1	0.01	0.2	3.2
	2	0.02	0.7	6.6
	3	0.03	0.9	7.5
	4	0.05	1.0	8.6
	5	0.1	1.0	7.4
	6	0.14	0.9	7.0
	7	0.19	0.6	5.9
	8	0.23	0.4	3.4
	9	0.30	0.3	2.6
比較例1	10	0	0	<0.1
	11	<0.01	0	<0.1
比較例2	12	0.35	0.1	<0.1
	13	0.40	0	<0.1
比較例3	13	0.02	0	<0.1
	14	0.04	0	<0.1
	15	0.1	0	<0.1

【0037】

※※【表2】

	試料	R	S	Hc (kOe)
実施例2	10	0	0	<0.1
	11	0.01	0.1	2.7
	12	0.02	0.5	6.3
	13	0.03	1.0	8.2
	14	0.05	1.0	8.7
	15	0.1	1.0	7.3
	16	0.18	0.5	5.0
	17	0.23	0.2	3.5
	18	0.35	0.2	<0.1

【0038】

★こと無く規則化温度を著しく低減できる。

【発明の効果】本発明によれば、磁気特性を劣化させる★30

フロントページの続き

Fターム(参考) 5D006 BB01 BB06 BB07 EA03 EA05

FA00

5D112 AA03 AA05 BA02 BA03 BA04

BA06 BB01 BB02 BB05 FA04

GB01